PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-185984

(43)Date of publication of application: 16.07.1996

(51)Int.CI.

H05B 33/28

H05B 33/26

(21)Application number: 06-336968

(71)Applicant: IDEMITSU KOSAN CO LTD

CITIZEN WATCH CO LTD

(22)Date of filing:

27.12.1994

(72)Inventor: HIRONAKA YOSHIO

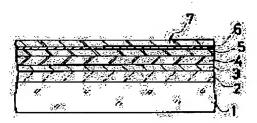
HIRAISHI HISATO KAZAMA AYAKO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide an organic EL element which is transparent as an element and has good emitting efficiency.

CONSTITUTION: The thickness of an electron injecting metal layer 6 is set as thin as several nm, and a second transparent conductive layer 7 is laminated on the electron injecting metal layer 6. Since the electron injecting characteristic managing the emitting intensity is ensured by the electron injecting metal layer of several nm, and the absorption of visual light in the electron injecting metal layer can be ignored, an organic EL element haying a high transparency and good emitting efficiency can be provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the xaminer's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rej ction]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(16) 日本国称群币 (J b)

(12) 公開特許公報(4)

(11)特許出願公開番号

特開平8—185984

(43)公開日 平成8年(1996)7月16日

做別配号 33/26 H05B 33/28 (51) Int.Cl.

(全7頁) 審査請求 未請求 請求頃の数6 FD

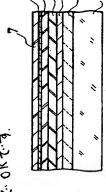
(21) 出願番号	特顯平6-336968	(71)出題人 000183646	000183646
			出光興産株式会社
(22)出版日	平成6年(1994)12月27日		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
		(11) 出國人	000001960
			シチズン時計株式会社
			東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
		(72)発明者	弘中 義雄
			千葉県袖ケ浦市上泉1280 出光興産株式会
			杜内
		(72) 発明者	平石 久人
			埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ
			チズン時計株式会社技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 高宗 寛晓
		-	敬教員に続く

(54) 【発明の名称】右機エレクトロルミネセンス繋子

要的の衛門京なでのはです [目的] 素子としては透明で、かつ発光効率のよい有 (21) [政治] (25) **親EL索子を得ること。**

n·mと薄くし、さらにこの電子注入金属層6上に第2の 【構成】 従来の有機EL繋子では、電子注入金属層と を用いたが、本発明ではこの電子注入金属層6関厚を数 しては既厚が100mm程度の仕事関数の小さな金属層 **巻明導虹層7を積層する。**

【効果】 発光強度を支配する電子注入特性は数nmの 電子注入金属層により確保し、しかもこの電子注入金金 く、かつ発光効率のよい有機EL紫子を得ることができ **属層での町視光の吸収は無視できるので、透明度が高**



1. 遠明基板

4. 密光層

5. 電子輸送層

6. 電子注入金属層

の阿面に設ける第1と第2の電極層とを透明基板上に層 状に設け、第1の電極層は透明導電層よりなり、第2の 電極層は有機薄膜上に設ける低仕専関数の金属またはそ の金属の合金の超薄膜の電子注入金属層と、電子注入金 【請求項1】 複数の層よりなる有機薄膜と、有機薄膜 属層上に設ける透明導電層とよりなることを特徴とする 有機エレクトロルミネセンス紫子。

の両面に設ける第1と第2の電極層とを透明基板上に層 伏に散け、第1の電極層は透明導電層よりなり、第2の 既極層は有機薄膜上に設ける低仕専関数の金属またはそ の金属の合金の超薄膜の電子注入金属層と、電子注入金 **医層上に設ける透明導配層とよりなる構成体とこの構成** 【簡求項2】 複数の層よりなる有機薄膜と、有機薄膜 体の一方の側の一部または全部に着色層を設けることを 特徴とする有機エレクトロルミネセンス繋子。

電極層が有機薄膜上に設ける低仕専関数の金属またはそ **隔間上に設ける透明導電層とよりなる構成体と構成体の** 【醇末項3】 複数の層よりなる有機薄膜と、有機薄膜 状に設け、第1の電極層は透明導電層よりなり、第2の の金属の合金の超薄膜の電子注入金属層と、電子注入金 **両層上に設ける透明導電層とよりなる構成体と構成体の** 伏に散け、第1の電極層は透明準電層よりなり、第2の の金属の合金の超薄膜の電子注入金属層と、電子注入金 の両面に散ける第1と第2の電極層とを透明基板上に層 方の側に反射防止層または光拡散層のいずれかを設け 【請求項4】 複数の層よりなる有機薄膜と、有機薄膜 の両面に設ける第1と第2の電極層とを透明基板上に層 電極層は有機薄膜上に設ける低仕草関数の金属またはそ ることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス弦子。

【精求項5】 着色層の色と、有機エレクトロルミネセ ンスの発光色とがほぼ補色関係にあることを特徴とする 請求項2あるいは4に記載の有機エレクトロルミネセン 散とする有機エレクトロルミネセンス案子。

【請求項6】 電子注入金属層の平均の厚さは数nmで あることを特徴とする請求項1、2、3、4あるいは5 に配載の有機エレクトロルミネセンス紫子。

[発明の詳細な説明] [0000]

[産棄上の利用分野] 本発明は、有機エレクトロルミネ ヒンス素子(以下有機EL葉子と記載する)の構造に関 するものである。

[0002]

表示用あるいは照明用の発光素子として有用で、とりわ け低電圧で駆動可能な有機区上繋子は、非常に優れた表 [従来の技術] エレクトロルミネセンス(EL) 紫子は 示案子あるいは発光案子といえる。

特閣平8-185984

(2)

などの電子輸送層5と、金属電極層76との各確膜を順 【0003】図7は典型的な有機圧し素子を示す断面図 に、酸化インジュウムスズ(1 TO)や酸化スズ(S n 02)などの透明導電層72と、トリフェニルジアミン 誘導体などの正孔輸送層3と、ジスチリルピフェニル勝 尊体などの発光層4と、アルミキレート針体(A·1 q) である。有機EL素子はガラスなどの透明基板1の上 次積層している。

[0004] ここで金属配格階76の材質としてマグネ 10 シウム (Mg) やリチウム (Li) のような仕事関数の においてEL発光が起こり、透明基板1を通して光は外 小さな金属、またはMgーAg、MgーAl、AlーL [0005] そして金属電極層 7 6 に対して透明導電層 7.2 が正になるように直流配圧を印加すると、発光層4 i のような仕事関数の小さな合金を選ぶ。

文字板の照明に用いると、非発光時には発光素子の下部 値々の英用上の効果が期待できる。たとえば、アメリカ 特許4,775,964号に開示されたように、時計用 の配置物が見えるので、きわめてデザイン性に優れた照 【0006】さて強光素子が透明体として得られると、 明付き時計とすることができる。 ន

部に放射する。

【0007】この点、図7を用いて説明したごく一般的 な有機EL茶子は、100mm程度の膜厚の金属配極層 【0008】図8は上記公報に記載の構造を示す断面図 である。透明導配層12と金属電極層16とは、ともに 金属添加の第1の透明導配署82と第2の透明導配署8 16があり不透明である。透明な有機EL素子について は、特開平6-151063号公報に記載されている。 6とに置き変わっている。

【0009】金属添加を行う目的は、添加金属によりそ れぞれの第1の透明導配備82と第2の透明導配備86 との仕事関数を制御し、有機EL素子内への電子あるい は正孔の注入効率を上げ、しかも発光強度を高めようと するものである。

ဓ္က

一方の側の一部または全部に着色層を、もう一方の側に 反射防止層または光拡散層のいずれかを設けることを特 [0010] なお、ここでは図7での発光層4と配子輪 送層 5 とが、1 層構成の電子輸送性発光層 8 4 で置き換 えてている。

[0011] 発光暦4と電子輸送暦5との各曜をどのよ て選択するものであって、本発明に関する限りその選択 [0012] なお、黒色染料層87は、安示体としての うに機能分離するかは、有機EL業子構造のパリエーシ が自由にできることは今後の説明から明かといえよう。 ョンとして公知であり、発光効率や発光色などを勘案| コントラストを向上する目的で設けている。 2

[0013]

「発明が解決しようとする課題」図8に示す従来の有機、 EL寮子構造について、本発明者等が上記公報に記載の 構造を形成し英施した英駿によれば、充分な発光強度

と、充分な素子の透過率とを同時に実現することは困難

ည

(4)

特閣平8-185984

[0014] これは、1%程度以下の敬重の金属添加の ものの、発光強度が寄しく低下し、数%以上の金属添加 [0015] そして1%程度以下の微量の金属添加の場 ないことが、発光強度低下の原因として、本発明者等は 場合は、透明導配層の透明度はほとんど影響は受けない 合、それぞれの透明導電層の仕事関数を充分に制御でき では透明性が維持できないためと本発明者等は考えた。 想定する。

て、繋子としては透明で、しかも発光効率のよい有機臣 [0016] 本発明の目的は、上記の課題点を解決し

2

し素子を投供ことである。 [0017] [課題を解決するための手段] 上配目的を達成するため に、本発明における有機EL紫子は、下配配轍の手段を

呱極層が透明導電層よりなり、第2の電極層が有機薄膜 20 2の電極層とを透明基板上に層状に設けており、第1の 上に設ける低仕事関数の金属またはその金属の合金の超 障膜の電子性人金属層と、電子性人金属層上に設ける透 [0018] 本発明における有機EL寮子は、複数の層 よりなる有機薄膜と、有機薄膜の阿面に設ける類1と類 明導配層とよりなることを特徴とする。

2の電極層とを透明基板上に層状に設けており、第1の **羽導配唱とよりなる構成体、および構成体の一方の側の** 【0019】本発明における有機EL素子は、複数の層 よりなる有機薄膜と、有機薄膜の両面に設ける第1と第 尊殿の電子注入金属層と、電子注入金属層上に設ける透 瓜極層が透明導電層よりなり、第2の電極層が有機薄膜 上に散ける低仕事関数の金属またはその金属の合金の超 **一部または全部に着色層を殴けることを特徴とする。**

よりなる有機薄膜と、有機薄膜の両面に設ける第1と第 上に設ける低仕事閲数の金属またはその金属の合金の超 **専膜の電子性入金属層と、電子性入金属層上に設ける透** 【0020】本発明における有機EL索子は、複数の層 2の電極層とを透明基板上に層状に設けており、第1の 配極層が透明導配層よりなり、第2の配極層が有機薄膜 明導配層とよりなる構成体、および構成体の一方の側に 反射防止層または光拡散層のいずれかを設けることを特 【0021】本発明における有機EL茶子は、複数の層 よりなる有機薄膜と、有機薄膜の両面に設ける第1と第 **鄭謨の荀子注入金属層と、電子注入金属層上に設ける透** 明導電腦とよりなる構成体、および構成体の一方の側の 2の電極層とを透明基板上に層状に設けており、第1の 電極層が透明導電層よりなり、第2の電極層が有機薄膜 上に殴ける低仕事関数の金属またはその金属の合金の超 一部または会部に着色層をもう一方の側に反射防止層ま たは光拡散層のいずれかを設けることを特徴とする。

着色層の色と有機エレクトロルミネセンスの発光色とが ほぼ補色関係にあることを特徴とする。 【0023】本発明における有機EL寮子の電子注入金 国層は、平均の厚さは数nmであることを特徴とする。 [0024] 【作用】本発明の有機EL素子は、複数の層よりなる有 機薄膜と、有機薄膜の両側に設ける第1と第2の電極層 とを透明基板上に層状に設ける。

金属層上に形成した透明導電層とよりなる。そして、電 り、第2の電極層は有機薄膜上に設ける低仕専関数の金 【0025】そして、毎1の電極層は透明導電層よりな 成またはその合金の極薄の配子注入金属層と、電子注入 子注入金属層は、その平均の厚さを数nmの薄膜とす [0026] 本発明によれば、数ヵmのきわめて薄い膜 草の電子注入金属層を設けている。このため、光の吸収 はほとんど無視でき、しかも金属材料本来の仕事関数の 特性を示すので有機薄膜への電子注入を効率よく行うこ 【0027】このことから、透明でなおかつ発光特性の よい有機丘し紫子を得ることができる。

0028

[奥施例] 以下、本発明の実施例おける有機EL茶子の 構造を図面に基づいて説明する。図1は本発明の第1の 英施例における有機EL素子を示す断面図である。

【0029】図1の断面図に示すように、透明基板1の と、電子輸送層5と、電子注入金属層6と、第2の透明 上に第1の透明導電層2と、正孔輸送層3と、発光層4 導電層7とを頑次積層するように設ける。

金属層 6 材質は従来例と同様に、電子注入効率のよい仕 ントは、電子注入金属層6である。すなわち、電子注入 が、電子注入金属層6の厚さを数nmときわめて薄くす 【0030】本発明における有機EL素子の構造のポイ **専関数の小さな金属またはその合金を選ぶものである**

【0031】このとき、電子注入金属層6が完全な膜と はならず、島状に成長したものになることも考えられる が、そのような不完全な膜であっても平均の厚さが数n ることが、本発明において非常に重要である。 mであれば問題はない。

における可視光の吸収は最大で数%であり、有機EL素 [0032] この厚さの電子注入金属階6では、金属層 子としての透明性は維持することができる。

[0033] ここで、電子注入電極層側からの電子注入 **Rのときとほぼ同等である。**

[0034] 図1の構成要案としては、透明基板1はガ ラスあるいはポリエステルなどの商分子フィルムで構成

【0035】さらに、第1の透明準配層2と第2の透明

50 導電器6は100nm~200nmの腹厚の1TOやS

[0022] 本発明における有機EL寮子の労色層は、

[0049] 着色層8の厚さは数μm~数百μmの範囲 で選択して問題ない。さらに、着色層8は第2の透明導 **町層7に接着する構造である必要はなく、単に接してい** るだけ、あるいは分離した構造でもよい。

【0050】さらにまた着色層8は、敛数あるいは会体 に着色したプラスチック板を用い、 第2の透明導配層 7 の側に低ねることもできる。 【0051】図2の構造は従来例の構造を示す図8の構 成と類似している。しかしながら、図8が単に投示素子

て、透明基板1の個から見たときに透明な有機EL素子 ある発光時にはほぼその発光色に見えるので、種々の照 としてのコントラストの向上を計るものであるのに対し を通して、着色層8の色や模様を見ることができるので て、本発明によれば、有機EL糞子の非発光時におい 明効果が実現できるものである。

た赤色と、発光色としてこの赤色とは補色関係にある発 色としてはジスチリルピフェニル (DPVBi) を色素 【0052】さらに、たとえば図3の光学スペクトルに 示すように、着色層8として反射スペクトル31で示し 光スペクトル32で示したような青色との組み合わせと する場合を考える。なお、赤色としては鉛丹を用い、青 として用いた。 ន

[0053] 有機EL非発光時には、当然、着色層8の 外光が着色層から反射した赤色と発光色の青色とが混色 の色相となることから、きわめて変化に富んだ色彩を演 し、外光の強度に応じて、赤系、青系、白系などの穏々 赤色に見えることになる。一方、有機EL発光時には、 出することができる。

現するならば、有機EL素子の発光を見る側における空 [0054] 図4は本発明の別の実施例で、図2の透明 る。なお、ここでいう下面を、より一般化して正確に装 気との境界面となる。

[0055] 反射防止層としては通常よく知られている ように、屈折率の異なる多層干渉薄膜で形成した無反射 膜のごときものを用いる。

を抑えるならば、非発光状態で明るい環境に有機EL素 【0056】このようにして透明基板1の安面での反射 子おいたとき、より鮮明に着色層の色や模様を見ること 40 ができるのである。

【0057】 おらに、反射防止層9の部分に、その代わ りとしてスリガラスや半透明のセラミックスのような光 [0058]このとき、透明基板1の下面での鏡面反射 が防ぐことができるため、非発光時と発光時の何れにお 育機区し紫子形成時や使用時に時として発生する、素子 発光時には黒点となる微小な非発光部を視覚的に遮蔽す 拡散性を有する層を散けることも、非常に有効である。 いてもソフトな色間を得ることができるばかりでなく、

[0059] 図5と図6とは、本発明の有機EL繋子を る効果があり、実用上の大きな利点となる。

ಜ

い、電子輸送層5は50nm程度のアルミキレート館体 は膜厚50 n m程度のジスチリルビフェニル誘導体を用 00mmのトリフェニルアミン誘導体を用い、発光層も [0036] さらに、正孔輸送署3は殿厚50nm~1 (A I q)を用いる。

mm厚の研磨ガラス上に腕厚100ヵmのIT0をスパ 【0037】つぎに図1に示す有機圧し繋子構造を形成 するための製造方法を説明する。まずはじめに、1.1 ッタリング法により形成する。

[0038] さらに真空蒸増法により殿厚 6 0 nmのト リフェニルジアミン(TPD:N,N'ージフェニルー N, N' ージ (3ーメチルフェニル) ー4, 4' ージア ミノピフェニル)を形成し、瞬厚40mmのジスチリル ピフェニル (DPVBi:4, 4' ーピス (2, 2ージ フェニルビニル)ピフェニル〉を形成し、さらに段厚2 0 n mのアルミキレート館体(AIQ:トリス(8ーキ ノリノール)アルミニウム)を形成する。

[0039] さらに、その上にマグネシウム (Mg) ー 銀(Ag)を同時真空蒸着法にて、額厚2nm形成す 【0040】その後、駁厚150nmのITOをスッパ タリング法で形成して、図1に示す有機EL葉子とす [0041] このようにして得た有機EL菜子に9Vの 配圧を印加したところ、90cd/m'の発光輝度が得 【0042】この発光輝度値は、従来の図7に示す構造 で金属電極層 7 6 が 1 0 0 n m の腹厚のM g - A g の装 子の場合と変わらなかった。

[0044] すでに述べたように、本発明の実施例にお ける有機EL寮子では、数nmのきわめて簿い電子注入 【0043】そしてさらに、本発明の有機EL紫子は、 可視光の透過率が87%と、ほぼ透明であった。

[0045] したがって、図1の第1の透明導配層2か ら第2の透明導電隔7までの積層構造を一体としてみ 金属層6を散けることが重要である。

[0046]また、有機EL案子の発光に関する正孔輪 て、透明基板1を第2の透明導電層1の側に配したとし ても、まったく同一の効果がある。

送陽3と、発光層4と、電子輸送層5との有機薄膜部分 は、正孔輪送層と電子輸送性発光層などの他の組み合む EL寮子を示す断面図である。図1と同じ構成の有機E 【0047】図2は本発明の第2の実施例における有機 1 茶子において、第2の透明導電層側に着色層8を付加 せでも、以上の説明とまったく同一の効果を有する。 したものである。

段であるが、必ずしも単色である必要はなく、任意の模 【0048】 治色層 7は、染料または顔料を用いた塗布 炭をも合むものである。

特配48-185984

9

【0060】図5は、図1の説明でも述べたように、満 **月基板1を第2の透明準配置7の側に配置する構成の実** の下面に散ける。さらにまた、透明な時計用文字板10 施例を示し、さらに図2と同様の着色層8を透明基板1 時計に応用したときの構成を示す断面図である。 を図5のように配するものである。

[0061] ここでは、時刻文字を印刷した文字板と有 **櫻EL案子とを別体としてあり、部品製造を容易にでき** るという和点がある。

【0062】図6は本発明の英施例の有機EL素子を組 み込んだ時計を示す断面図である。有機圧し繋子は図2 と同一の構成であり、ここでは透明基板1が文字板を漿 ねているため、透明基板1の発光層を形成していない側 に時刻文字を印刷する。

る風防 63を組み込んだ外袋 64内に、指針 61を駆動 【0063】図6では、透明ガラスやサファイアからな するムーブメント62を殴ける。

半導体集積回路と、指針61を駆動する輪列機構とを備 20 [0064] このムーブメント62内には、図形はしな いが、水品抵動子と、パルスモーターを駆動するための えている。さらに、外被64は真盛65によって封じ

【0065】このような構造で、ここでは図示はしなか った虹頭である電池とスイッチとを用いて有機EL紫子 に虹圧を印加すると発光し、暗所においても時計表示を て、時計完成体とするものである。

[0066] 一方、明所においては文字板として着色層 8の色または模様が駆職され、時計としての各種のデザ 鮮やかに配摘できる。 イン性を追求できる。

【0061】さらにまた図6において、着色層8の全部 あるいは一部を省略するならば、有機EL繋子が非発光 のときには、ムーブメント62の金体あるいは一部が見 えることになる。たとえば、輪列機構部を見えるように することで、非常に面白い時計を構成することができ

[0068]

【発明の効果】以上野説明で明かなように、本発明の有 煥EL案子によれば、発光状態においては、通常の有機 ELの発光色を、また非発光状態においては、透明な有 徴日し茶子の裏側に配置する物の形状や色彩などを見る ことができる。

きには、デザイン性に富みしかも暗所においても容易に 時刻表示を見ることのできる時計を提供することができ 【0069】この結果、時計用文字板として使用したと

【図1】本発明の第1の実施例における有機区1素子を 【図面の簡単な説明】

으

【図2】本発明の第2の実施例における有機EL繋子を 示す断面図である。

[図3] 本発明の実施例における有機EL寮子の光学ス **示す断面図である。**

ペクトルを示すグラフである。

【図4】本発明の第3の実施例における有機区し寮子を **示す断面図である。** 【図5】本発明の第4の実施例における有機EL索子を 示す断面図である。 【図6】本発明の実施例における有機区し業子を用いる 時計を示す断面図である。

【図7】従来例における有機EL素子を示す断面図であ

【図8】従来例における有機EL葉子を示す断面図であ

[作号の説明]

第1の透明道電局 透明基板

配子注入金属層 電子輸送層 発光層 ജ

第2の透明導電層

62 4-7×21

[図4]

(図3)

液板 (nm) [図3] 8 8 77 強度 臣 [図] 6. 电子注入金属器 5. 電子輸送層 1. 地明基极 4. 给尤用

S [9図] [図2]

[8図]

[図7]

フロントページの積き

(72)発明者 風間 亜矢子 埼玉県所沢市大宇下倉宇蔵野840番地 シチズン時野株式会社技術研究所内